

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 791 906

(21) N° d'enregistrement national : **99 04525**

(51) Int Cl⁷ : B 01 J 19/00, B 01 J 2/02, 20/10, 20/16, A 23 P 1/00,
A 01 N 25/26, C 11 D 3/50, C 08 G 63/688, 69/42, 69/44

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 12.04.99.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.10.00 Bulletin 00/41.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : PRUD'HOMME CHRISTIAN, FLEURY
ETIENNE et JOUBERT DANIEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) **SYSTEME SOLIDE VECTEUR DE MATIERE ACTIVE.**

(57) Système solide (S) vecteur de matière active, se pré-
sentant

* sous forme de particules individuelles solides (ps),
chaque particule comprenant un coeur comprenant au
moins une matière active sous forme solide et une envelop-
pe en un matériau organique (MO) au moins partiellement
soluble ou hydrodispersable,

* ou sous forme de granulés solides (gs) comprenant au
moins une matière active sous forme solide dispersée dans
une matrice en un matériau organique (MO) au moins par-
tiellement soluble ou hydrodispersable,

ledit système étant caractérisé en ce que ledit matériau
(MO) comprend un copolymère hydrosoluble ou hydrodis-
persable filmogène (K), choisi parmi les copolyesters anio-
niques sulfonés, copolyesteramides anioniques sulfonés et
les copolyamides anioniques sulfonés, hydrosolubles ou
hydrodispersables.

Le système (S) est de préférence un système parfumant
(SP) comprenant un parfum comme matière active.

Composition détergente, notamment pour le lavage du
linge, comprenant ledit système parfumant (SP).

FR 2 791 906 - A1



SYSTEME SOLIDE VECTEUR DE MATIERE ACTIVE

La présente invention a pour objet un système solide vecteur de matière active solide ou liquide et son procédé de préparation ; ledit système est tout particulièrement un système parfumant pouvant être utilisé comme additif parfumant dans les compositions détergentes.

Des matières actives, au sein de formulations, peuvent poser des problèmes de stabilité ou d'agressivité vis-à-vis des autres additifs de la formulation dans laquelle ils sont contenus. Il en est par exemple ainsi des parfums, des enzymes, des matières actives phytosanitaires, notamment au sein de compositions détergentes.

De même certaines matières actives peuvent présenter des problèmes de manipulation (formation de poussières, coulabilité difficile ...)

Le parfumage des compositions détergentes de lavage, notamment de lavage du linge, requiert en particulier un certain nombre de contraintes.

Un des premiers problèmes posés est de trouver un mode d'addition et de répartition adéquat du parfum, lorsque celui-ci est liquide, sur la poudre détergente. Généralement le parfum est pulvérisé finement, en continu, sur la poudre formulée, complète, qui transite dans un transporteur quelconque, entre le lieu de fabrication et le lieu de conditionnement. Le parfum étant un des composants les plus onéreux de la formulation lessivienne, il est nécessaire que le mode de mélange du parfum à la poudre permette un minimum de perte du parfum. Le respect du dosage (% de parfum par rapport à la poudre) est un des éléments difficile à maîtriser et qu'il faut chercher à améliorer aussi bien pour des problèmes de coût que pour des problèmes de constance de qualité.

La mise en forme solide-particulaire de la composition parfumante peut représenter une première amélioration à ce niveau du procédé de fabrication des lessives.

Un autre problème du parfumage des lessives est celui de la stabilité du parfum (et de l'ensemble des "notes" qu'il libère) au cours du stockage de la lessive dans son emballage.

En effet, il a été constaté que lors de leur stockage, les lessives en poudre pour linge notamment, perdent de 20 à 90% du parfum introduit, ce qui nécessite l'introduction au départ de quantités très élevées de parfum pour conserver une senteur suffisante au moment de l'utilisation du produit.

Les composants des lessives sont en effet très variés et de natures chimiques très différentes ; ils peuvent être agressifs, voire incompatibles avec la composition parfumante qui renferme des composants chimiquement fragiles.

Les lessives modernes contiennent souvent des systèmes de blanchiment basés sur des produits libérant de l'eau oxygénée, puis de l'oxygène actif. C'est là l'élément le plus déstabilisant pour les parfums.

5 D'autres facteurs de dégradation des parfums, sont l'alcalinité des compositions détergentes, l'eau de cristallisation, l'eau libre, les surfactants, les séquestrants, qui sont toujours présents dans les compositions détergentes et peuvent interférer négativement avec les parfums.

10 La Demanderesse a trouvé un système solide vecteur de matière active, de manipulation aisée (coulabilité), susceptible de ne libérer ladite matière active que lors de son application en milieu aqueux ; la Demanderesse a trouvé notamment un système parfumant pour le lavage du linge, se présentant sous forme solide et permettant de ne libérer le parfum qu'essentiellement pendant le lavage du linge.

Un premier objet de l'invention consiste en un système solide (S) vecteur de matière active, ledit système se présentant :

15 . sous forme de particules individuelles solides (ps), chaque particule comprenant un coeur comprenant au moins une matière active sous forme solide et une enveloppe en un matériau organique (MO) au moins partiellement soluble ou hydrodispersable,
ou sous forme de granulés solides (gs) comprenant au moins une matière active sous forme solide dispersée dans une matrice en un matériau organique (MO) au moins
20 partiellement soluble ou hydrodispersable,
ledit système étant caractérisé en ce que ledit matériau (MO) comprend un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable filmogène (K), choisi parmi les copolyesters anioniques sulfonés, copolyesteramides anioniques sulfonés et les copolyamides anioniques sulfonés, hydrosolubles ou hydrodispersables.

25 Parmi les matières actives pouvant être présentes dans ledit système, on peut mentionner des matières actives, de préférence hydrophobes, du domaine de la détergence, comme les parfums, les enzymes, les antimousses silicones, du domaine de l'alimentaire comme les arômes, du domaine phytosanitaire comme les fongicides, herbicides, insecticides, biocides (bactéricides notamment), ...

30 La présente invention vise tout particulièrement un système (S), dans lequel la matière active est un parfum ; ledit système (S) est alors un système parfumant (SP).

On entend par "parfum", soit une essence parfumée, soit plus généralement une composition complexe obtenue à l'aide d'un mélange de nombreux produits odorants et de produits excipients qui en assurent l'homogénéité.

35 Ledit mélange contient généralement au moins 25% d'au moins un composé odorant du groupe des cétones aliphatiques ou aromatiques, des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, des produits de condensation des aldéhydes et des amines, des lactones aromatiques ou aliphatiques, des éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, des

alcools aliphatiques, des hydrocarbures saturés ou insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou non ...

On entend par "parfum sous forme solide", aussi bien un parfum en tant que tel solide à température ambiante (comme la vanilline et ses dérivés), qu'un parfum liquide mis sous forme solide par absorption sur un matériau "support" solide multiparticulaire.

On peut citer à titre d'exemple de composé odorant entrant dans la composition des parfums :

- l'aldéhyde hexylcinnamique,
- le 2-méthyl-3-(p-tert-butylphényl)-propionaldéhyde,
- 10 - le 7-acétyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tétraméthylnaphtalène,
- le salicylate de benzyle,
- la 7-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyltétraline,
- l'acétate de p-tert-butylcyclohexyle,
- le méthyl dihydro jasmonate,
- 15 - le -naphtol méthyl éther,
- la méthyl--naphtylcétone,
- le 2-méthyl-2-(p-isopropylphényl)-propionaldéhyde,
- le 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta--2-benzo-pyrane,
- le dodécahydro-3a,6,6,9a-tétraméthylnaphto[2,1b]bifurane,
- 20 - l'anisaldéhyde,
- la coumarine,
- le cédrol,
- la vanilline,
- l'éthylvanilline,
- 25 - l'héliotropine,
- le brassylate d'éthylène,
- l'isobornylcyclohexanol,
- le cyclopentadécanolide,
- l'acétate d'isoamyle,
- 30 - l'acétate de tricyclodécényle,
- le propionate de tricyclodécényle,
- l'alcool -phényléthylique,
- le terpinéol,
- le linalool,
- 35 - l'acétate de linalyle,
- le géraniol,
- le nérol,
- l'acétate de 2-(1,1-diméthyléthyl)cyclohexanol,

- l'acétate de benzyle,
 - les terpènes (orange),
 - l'eugénol,
 - le phtalate de diéthyle,
- 5 - les huiles essentielles, résines ou résinoïdes (huile d'orange, citron, patchouli, baume du Pérou, Olibanum résinoïde, styrax, coriandre, lavandin, lavande ...).

 Selon l'invention, le système (S) peut se présenter sous forme de particules individuelles (ps) ou de granulés (gs) de dimension d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 10 mm, tout particulièrement de 200 μm à 2 mm, ce
10 en fonction de l'application recherchée.

 Lorsqu'il s'agit d'un système parfumant (SP), cette dimension peut être d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 700 μm , tout particulièrement de 200 μm à 400 μm .

 D'une manière préférentielle, l'invention vise un système (S) ou (SP), dont la
15 matière active (parfum tout particulièrement) est un liquide, ledit liquide étant supporté par un matériau "support" solide sous forme multiparticulaire.

 Tout matériau adsorbant et/ou de préférence absorbant, de préférence minéral, inerte ou essentiellement inerte vis-à-vis de la matière active, notamment vis-à-vis des composés odorants constituant le parfum, et inerte vis-à-vis du matériau organique
20 (MO), peut être mis en oeuvre comme matériau "support" de la matière active liquide.

 A titre d'exemple, on peut citer des matériaux adsorbants et/ou absorbants minéraux comme la silice (précipitée notamment), les argiles (sépiolite, bentonites, montmorillonite ...), les zéolites de type X et Y notamment.

 Ces matériaux "supports", se présentent sous forme multiparticulaire et peuvent avoir
25 des tailles très variables, selon le mode opératoire mis en oeuvre pour la préparation dudit système (S) ou (SP).

 Ainsi, lorsque ledit système (S) se présente sous forme de particules individuelles solides (ps), lesdits matériaux "supports", sous forme multiparticulaire, peuvent présenter une dimension d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 10 mm, tout
30 particulièrement de 200 μm à 2 mm, ce en fonction de l'application recherchée. Lorsqu'il s'agit d'un système parfumant (SP), ces matériaux "supports", sous forme multiparticulaire, peuvent présenter une dimension d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 700 μm , tout particulièrement de 200 μm à 400 μm .

 Lorsque ledit système (S) se présente sous forme de granulés solides (gs), lesdits
35 matériaux "supports", sous forme multiparticulaire, peuvent présenter une dimension d'au moins 0,5 μm environ, de préférence de l'ordre de 1 μm à 100 μm , ce en fonction de l'application recherchée.

La quantité de matière active présente dans le système (S) ou (SP) selon l'invention est fonction de la quantité de matière active désirée dans ledit système et de la capacité d'adsorption et/ou d'absorption du matériau "support" (dans le cas d'une matière active liquide).

- 5 Lorsque la matière active est solide en tant que telle, cette quantité peut représenter jusqu'à 95% du poids, de préférence de 0,5 à 90% du poids de l'ensemble matière active / matériau organique (MO).

Lorsque la matière active est liquide, cette quantité de liquide peut représenter jusqu'à 70%, plus généralement de 10 à 50% du poids de l'ensemble matière active / matériau
10 organique (MO) ; celle-ci varie en fonction de la capacité d'absorption du matériau "support", qui est très variable selon le matériau choisi ; ainsi une silice absorbe généralement de 0,5 à 3 fois sa masse de parfum, les argiles de 0,1 à 0,5 fois leur masse.

- Le matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) peut représenter de 1 à
15 99,5%, de préférence au moins 5% du poids de l'ensemble matière active / matériau organique (MO).

Ledit copolymère (K) peut représenter de l'ordre de 2 à 100% , de préférence de l'ordre de 5 à 100% dudit matériau organique (MO).

- Les copolymères anioniques sulfonés (K) entrant dans la composition de
20 l'enveloppe ou de la matrice dans ledit système (S) ou (SP) sont hydrosolubles ou hydrodispersables dans une large plage de pH, par exemple de l'ordre de 4 à 12.

Lesdits copolymères anioniques sulfonés sont notamment solubles ou dispersables dans les milieux lessiviels, dont le pH est d'au moins 7, notamment d'au moins 8.

- Le matériau organique (MO) est au moins partiellement hydrosoluble ou
25 hydrodispersable dans ces mêmes gammes de pH.

Sont utilisés, dans ce qui suit, les termes "polyfonctionnel" et "monofonctionnel".

On entendra ci-après par :

- . monomère "polyfonctionnel", un monomère présentant au moins deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions carboxy, hydroxy et
30 amino, susceptibles de réagir par (trans)estérification et/ou amidification et polycondensation

. motif "polyfonctionnel", un motif polyvalent dérivé d'un monomère "polyfonctionnel" par (trans)estérification et/ou amidification et polycondensation

- . monomère "monofonctionnel", un monomère présentant une seule fonction réactive
35 choisie parmi les fonctions carboxy, hydroxy et amino, susceptibles de réagir par (trans)estérification et/ou amidification et polycondensation

. motif "monofonctionnel", un motif monovalent dérivé d'un monomère "monofonctionnel" par (trans)estérification et/ou amidification et polycondensation

Parmi les copolyesters, copolyesteramides et copolyamides anioniques sulfonés (K) pouvant être compris dans le matériau organique (MO), on peut mentionner les copolymères (C) comprenant au moins

- 5 - des motifs dicarboxyles non sulfonés (mDC) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, exempts de fonctions sulfo, motifs de formule



le symbole A représente un groupe polyvalent hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

- 10 - des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mPF), aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, semblables ou différents, exempts de fonctions sulfo, motifs de formule



* les symboles X et Y, identiques ou différents, représentent un groupe

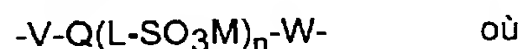
- 15 . oxy $-O-$
 . imino $-NH-$
 . ou (R)imino $-N(R)-$ où R représente un groupe alkyl en C₁-C₄

* le symbole E représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, polyvalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène ou d'azote tertiaire, ledit groupe polyvalent étant lié à au moins un groupe X et

- 20 à au moins un groupe Y,

- des motifs sulfonés (mS)

. polyfonctionnels (mSPF) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, présentant au moins une fonction sulfo, motifs de formule



- 25 * les symboles V et W, identiques ou différents, représentent un groupe

- . carbonyle $-C(O)-$
 . oxy $-O-$
 . imino $-NH-$
 . ou (R)imino $-N(R)-$ où R représente un groupe alkyl en C₁-C₄

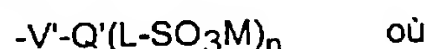
- 30 * le symbole Q représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

* L est un lien valentiel ou un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène

* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

- 35 * n est supérieur ou égal à 1

. et/ou monofonctionnels (mSMF) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, présentant au moins une fonction sulfo, motifs de formule



* le symbole V' représente un groupe

. carbonyle -C(O)-

. oxy -O-

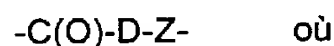
5 * le symbole Q' représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène

* L est un lien valentiel ou un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène

* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

10 * n est supérieur ou égal à 1

- éventuellement des motifs non sulfonés polyfonctionnels, monocarbonyles (mMC), aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, semblables ou différents, exempts de fonctions sulfo, motifs de formule



15 * le symbole Z représente un groupe

. oxy -O-

. imino -NH-

. ou (R)imino -N(R)- où R représente un groupe alkyl en C₁-C₄

20 * le symbole D représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique

- et des groupes liants (GL) semblables ou différents de formule



où R' représente H ou un groupe alkyl en C₁-C₄

25 Lesdits copolyesters, copolyesteramides et copolyamides anioniques sulfonés (K) comprennent un taux de motifs sulfonés correspondant à une teneur pondérale en soufre pouvant être de l'ordre de 0,5% à 8%, de préférence de l'ordre de 1,2 à 6% par rapport audit copolymère (K).

30 Dans la définition des motifs ci-dessus, le terme "sulfoné" signifie la présence d'au moins une fonction sulfo SO₃M liée à un atome de carbone d'un groupe hydrocarboné ; à contrario, le terme "non sulfoné" signifie l'absence d'une telle fonction .

Parmi les motifs dicarbonyles non sulfonés (mDC), on peut mentionner

* les motifs aromatiques, comme les motifs téréphtaloyle, isophtaloyle, orthophtaloyle, naphthalènes dicarbonyle, anthracènes dicarbonyle, biphényl dicarbonyle, oxyisophtaliques dicarbonyl, oxy-4 phtalique dicarbonyle)

35 * les motifs aliphatiques ou cycloaliphatiques dont le reste aliphatique ou cycloaliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, comme les motifs adipoyle, glutaroyle, succinoyle, triméthyladipoyle, piméloyle, azeloyle, sebaçoyle, suberoyle, itaconoyle, maléoyle,

fumaroylo, cyclopentanes dicarbonylo, cyclohexanes dicarbonylo, oxy-2 méthylsuccinoylo, oxyméthylglutaroylo, oxyglutaroylo

Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés (mPF), on peut mentionner

- * des motifs à groupes oxy, aliphatiques ou cycloaliphatiques comme les motifs
 - 5 . oxyalkylèneoxy dont le reste alkylène est linéaire ou ramifié ou oxycycloalkylèneoxy, contenant de 2 à 12, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone comme les motifs oxyéthylèneoxy, 1,3-propanedioxy, oxypropylèneoxy, 2,2-propane diméthoxy, 1,4-cyclohexane diméthoxy et leurs homologues supérieurs oxy[poly(cyclo)alkylèneoxy] contenant de 2 à 150 motifs (cyclo)alkylèneoxy,
 - 10 . alcane trioxy contenant de 3 à 6 atomes de carbone comme les motifs 1,2,3-propane trioxy, 1,2,4-butane trioxy et leurs homologues supérieurs poly(alcane trioxy) contenant de 2 à 10 motifs alcanetrioxy
- * des motifs à groupes imino, aliphatiques, dont le reste aliphatique est un groupe alkylène contenant de 2 à 150, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone et peut être
 - 15 interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène ou azote tertiaire, comme les motifs éthylènediimino, tétraméthylènediimino, hexaméthylènediimino, 3-oxa-pentaméthylènediimino, 3,6-dioxa-octaméthylène-1,8-diimino
- * des motifs à groupes imino, aromatiques, comme le motif paraphénylènediimino
- * des motifs à groupes oxy et imino, aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, dont les
 - 20 restes aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, contiennent de 2 à 20 atomes de carbone, comme les motifs 5-iminopentanoxy-1, 4-iminométhylcyclohexaneméthoxy, 5-imino-2-éthylpentanoxy, oxyisophtalique diimino

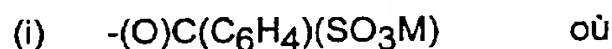
Parmi les motifs polyfonctionnels sulfonés (mSPF), on peut mentionner

- * des motifs dicarbonyles, aromatiques dans lesquels le reste aromatique est un radical
 - 25 phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, ledit reste aromatique présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs sulfophtaloyle, sulfotéréphtaloyle, sulfoisophtaloyle, sulfo-orthophtaloyle,
 - 30 sulfonaphtalènedicarbonylo, disulfo- et trisulfo-naphtalènedicarbonylo, 5-(4-sulfophénoxy)-isophtaloyle, 5-(2-sulfophényl)-isophtaloyle, 5-(4-sulfophénoxy)-isophtaloyle, sulfo-diphényl-dicarbonylo, sulfo-diphénylsulfone-4,4'-dicarbonylo, sulfodiphénylméthane-4,4'-dicarbonylo
- * des motifs dicarbonyles, aliphatiques dans lesquels le reste aliphatique contient de 2 à
 - 35 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un radical aryle et présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs sulfosuccinoylo, 3-sulfoglutaroylo, 3-(4-sulfophényl)glutaroylo

- * des motifs à groupes oxy, aliphatiques dans lesquels le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone et présentant au moins un substituant sulfo lié directement à un atome de carbone, comme les motifs 2,3-dioxypropane sulfonique, 1,5-dioxypentane-3-sulfonique, ou indirectement comme les motifs 2,3-dioxypropane poly(oxyéthylène) sulfonique, 2,3-dioxypropane poly(oxyéthylène) phénol sulfonique,
- * des motifs à groupes oxy et carbonyle, aliphatiques dans lesquels le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, et présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs 3-oxysulfopropionyle, 5-oxy-3-sulfopentanoyl
- * des motifs à groupes imino, aromatiques présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs paraphénylènediimino

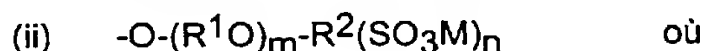
Parmi les motifs monofonctionnels sulfonés (mSMF), on peut mentionner

- * des motifs à groupe carbonyle, aromatiques dans lesquels le reste aromatique est un radical phényle ou un radical monovalent constitué d'une combinaison de plusieurs noyaux benzéniques ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyl, ledit reste aromatique présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, comme les motifs sulfobenzoyles de formule,



* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

- * des motifs à groupe oxy, aliphatiques éventuellement polyoxyalkylénés, dans lesquels le reste aliphatique contient de 1 à 10 atomes de carbone et présentant au moins un substituant sulfo lié à un atome de carbone, tels que ceux de formule



* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

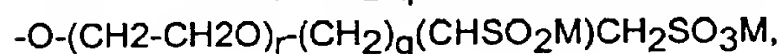
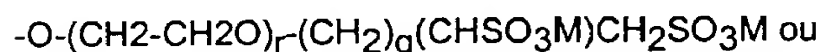
- * le symbole R^1 représente un groupe éthylène et/ou propylène

* le symbole R^2 représente un groupe alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone

* m va de 0 à 20, de préférence de 1 à 4

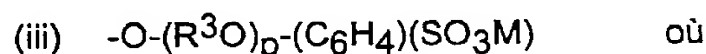
* n est supérieur ou égal à 1

- comme les motifs oxypoly(éthylèneoxy)éthylsulfonates contenant de 2 à 4 motifs éthylèneoxy et ceux de formule



où q peut aller de 1 à 4 et r de 8 à 20

- * des motifs à groupe oxy, aromatiques éventuellement polyoxyalkylénés, tels que ceux de formule



* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

* le symbole R^3 représente un groupe éthylène et/ou propylène

* p va de 0 à 20

comme les motifs oxypoly(éthylèneoxy) et/ou poly(propylèneoxy) phénol sulfonates contenant jusqu'à 20 motifs alkylèneoxy

Parmi les motifs polyfonctionnels non sulfonés, monocarbonyles (mMC) éventuels,

5 on peut mentionner

* les motifs à groupes imino et carbonyle, aliphatiques ou aromatiques, dont le reste aliphatique ou aromatique contient de 2 à 20 atomes de carbone, comme les motifs 6-iminocaproyle, 3-imino-2-diméthylpropionyle, 4-(β-iminoéthyl)benzoyle

* les motifs à groupes oxy et carbonyle, aliphatiques, dont le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, comme les motifs 3-oxypropionyl, 4-oxybutyryle

Ledit copolymère (C) peut éventuellement présenter en outre, en extrémité(s) de chaînes, des motifs monofonctionnels non sulfonés (mMF) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques présentant une fonction carbonyle, oxy, imino ou (R)imino.

Parmi ces motifs monofonctionnels non sulfonés (mMF), on peut mentionner les motifs

15 benzoyle, alcane (C₁ - C₃₀) monocarbonyle, oxypoly(alkylèneoxy)alkyle, dont le groupe alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, comme les polyoxyéthylèneglycol monométhyl éthers contenant de 3 à 50 motifs oxyéthylènes, alkylamines dont le reste alkyle contient de 1 à 30 et est éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'azote ou d'oxygène, tels que octadécylamine, 20 oxypoly(alkylèneoxy)alkylamines telles que oxypoly(éthylèneoxy) alkylamines, imino poly(alkylèneoxy) alkylamines, imino polyalkylènepolyamines telles que imino diéthylenediamine

Par définition, les quantités relatives de motifs (mDC), (mS carbonyle) et (mMC) à groupe(s) carbonyle(s) -C(O)- d'une part, et de motifs (mS non carbonyle), (mPF) et 25 (mMF) ne présentant pas de groupe(s) carbonyle(s) d'autre part, présents dans le copolymère (C), sont telles que le rapport du nombre total de groupes -C(O)- dans le copolymère (C) au nombre total de groupes -O-, -NH- et -N(R)- correspondant aux symboles V, W, X, Y, Z et aux groupe -O- et éventuels -NH- et -N(R)- des extrémités réactives des motifs monofonctionnels (mSMF) et éventuels (mMF) soit de l'ordre de 0,8

30 à 1,2.

Lesdits copolymères (C) pouvant entrer dans la composition de l'enveloppe ou de la matrice, sont susceptibles d'être obtenus par (trans)estérification et/ou amidification et polycondensation d'une composition monomère (M) comprenant

- au moins un monomère dicarboxylique non sulfoné (MDC), ledit monomère étant 35 aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, exempt de fonction sulfo, et présentant deux fonctions carboxy réactives

- au moins un monomère sulfoné (MS) polyfonctionnel (MSPF) et/ou monofonctionnel (MSMF), ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique et présentant

au moins une fonction sulfo liée directement ou indirectement à un atome de carbone d'un reste aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique et deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions carboxy, hydroxy et amino, ou une fonction réactive choisie parmi les fonctions carboxy, hydroxy et amino

5 - au moins un monomère non sulfoné (MPF) polyfonctionnel, ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, exempt de fonction sulfo et présentant au moins deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions hydroxy et amino

10 - éventuellement au moins un monomère monocarboxylique non sulfoné polyfonctionnel (MMC), ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, exempt de fonction sulfo et présentant une fonction carboxy réactive et une fonction réactive choisie parmi les fonctions hydroxy et amino

- et éventuellement au moins un monomère monofonctionnel non sulfoné (MMF) présentant une fonction réactive carboxy, hydroxy ou amino.

15 Parmi les monomères dicarboxyliques non sulfonés (MDC) présentant deux fonctions carboxy réactives, on peut mentionner

. les acides dicarboxyliques aromatiques dont le reste aromatique est éventuellement substitué par au moins un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone un radical hydroxy, tels que les acides phtalique, téréphtalique, isophtalique, orthophtalique, les
20 acides anthracène, 1,8-naphtalène, 1,4-naphtalène, biphenyl dicarboxyliques, les acides hydroxy-5 isophtalique, hydroxy-4 isophtalique, hydroxy-4 phtalique

. acides dicarboxyliques aliphatiques ou cycloaliphatiques dont le reste aliphatique ou cycloaliphatique contient de 4 à 10 atomes de carbone, tels que les acides adipique, glutarique, succinique, triméthyladipique, pimélique, azelaïque, sebacique, subérique,
25 itaconique, maleïque, fumarique, les acides cyclopentane dicarboxyliques, cyclohexane dicarboxyliques, les acides hydroxy-2 méthylsuccinique, hydroxyméthylglutarique, hydroxyglutarique,

sous forme acides, anhydrides, chlorure d'acides ou diesters inférieurs (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence).

30 Dans les monomères sulfonés polyfonctionnels (MSPF) présentant deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions carboxy, hydroxy et amino ($-NH_2$ ou $-N(R)H$, où R est un radical alkyle en C_1-C_4), le groupe sulfo peut être lié à un atome de carbone d'un radical arylène, ledit radical arylène pouvant être un radical phénylène ou un radical bivalent constitué d'une combinaison de plusieurs
35 noyaux benzéniques ortho-ou péri-condensés ou liés entre eux par des groupes inertes, tels que lien valentiel simple, radical alkylène, groupe oxy, groupe oxo, groupe sulfonyle. Comme exemples de combinaison de noyaux benzéniques, on peut citer les noyaux naphtalène, diphenyle, oxydiphenyle, sulfonyldiphenyle, méthylènediphenyle.

Ledit groupe sulfoné peut également être lié à un atome de carbone d'un radical alkylène soit directement soit indirectement par l'intermédiaire d'un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène.

- Ledit groupe sulfo peut être sous forme acide $-SO_3H$ ou un sel SO_3M^+ dont le cation peut être un métal alcalin (sodium, lithium, potassium) ou un cation ammonium.

Comme exemples de monomères sulfonés polyfonctionnels (MSPF), on peut mentionner

. ceux présentant deux fonctions réactives carbonyles comme

- * les acides dicarboxyliques aromatiques, dont le reste aromatique est éventuellement substitué par au moins un radical substituant hydroxy, tels que les acides sulfophtaliques, sulfotéréphtaliques, sulfoisophtaliques, sulfo-orthophtaliques, 4-sulfonaphtalène-2,7 dicarboxylique, 5-(4-sulfophényl)-isophtalique, 5-(2-sulfophényl)-isophtalique, 5-(4-sulfophénoxy)-isophtalique, les sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylsulfones, les acides sulfo-diphényl-dicarboxyliques, les sulfophényldicarboxybenzène sulfonates, les sulfo-bis(hydroxycarbonyl)-4,4' diphénylméthanes, les acides sulfo-phénoxy-5 isophtaliques et d'une manière plus générale ceux décrits dans US-A-3,734,874

- * les acides dicarboxyliques aliphatiques dont le reste aliphatique contient de 4 à 10 atomes de carbone et est éventuellement substitué par un radical aryle, phényle notamment, tels que les acides sulfosuccinique, 3-sulfoglutarique, 3-(4-sulfophényl)glutarique ...

sous forme acides, anhydrides, chlorure d'acides ou diesters inférieurs (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence).

- Les monomères sulfonés (MS) préférentiels sont les acides sulfo-isophtaliques et sulfosucciniques ou leurs diesters, et tout particulièrement le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.

- . ceux présentant deux fonctions hydroxyles réactives comme les diols sulfoaliphatiques dont le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, tels que les acides 2,3-dihydroxypropanesulfonique, 1,5-dihydroxypentane-3-sulfonique, les diols aliphatiques contenant de 2 à 3 atomes de carbone substitués par des groupes poly(oxyéthylène) sulfoniques ou poly(oxyéthylène) phénol sulfoniques, comme les 1,2-propane diols poly(oxyéthylène) sulfoniques et 1,2-propane diols poly(oxyéthylène) phénol sulfoniques

- . ceux présentant une fonction hydroxy et une fonction carboxy réactives comme les hydroxyacides aliphatiques dont le reste aliphatique contient de 2 à 10 atomes de carbone, tels que les acides 3-hydroxysulfopropionique, 5-hydroxy-3-sulfopentanoïque sous forme acides, chlorure d'acides ou esters inférieurs (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence).

. ceux présentant deux fonctions amino, comme l'acide 2,5-diaminobenzène sulfonique

Comme exemples de monomères sulfonés monofonctionnels (MSMF), ne présentant qu'une seule fonction réactive hydroxy ou carboxy, on peut mentionner

- . les monoacides carboxyliques aromatiques sulfonés, comme l'acide sulfobenzoïque, sous forme acides, chlorure d'acides ou esters inférieurs (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence)
- . les alcane sulfonates polyoxyalkylénés, comme les éthane sulfonates, contenant de 2 à 4 motifs oxyéthylènes
- . les phénolsulfonates polyoxyalkylénés, comme les phénol sulfonates polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, contenant jusqu'à 20 motifs oxyéthylènes

10 Comme exemples de monomères non sulfonés polyfonctionnels (MPF) présentant au moins deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions hydroxy et amino, on peut mentionner

- . les diols ou triols contenant de 2 à 20 atomes de carbone comme
 - * l'éthylène glycol et ses homologues supérieurs pouvant contenir jusqu'à 20 motifs oxyéthylène, en particulier l'éthylène glycol, le diéthylène glycol et le triéthylène glycol
 - * les alkylènes glycols linéaires ou ramifiés pouvant contenir jusqu'à 20 atomes de carbone éventuellement interrompus par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène, comme le 1,3-propanediol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, 2,2-diméthylolpropane, 1,4-cyclohexane diméthanol
 - * le glycérol, le 1,2,4 butane triol et le 1,2,3 butane triol
- . les diamines aliphatiques contenant de 2 à 20 atomes de carbone comme les alkylènediamines, dont le groupe alkylène est éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes oxygène ou azote tertiaire, telles que l'éthylènediamine, la tetraméthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la 3-oxa-pentaméthylènediamine, la 3,6-dioxa-octaméthylène-1,8-diamine
- . les diamines aromatiques comme les arylènediamines tels que la paraphénylènediamine
- . les aminoalcools aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques contenant de 2 à 20 atomes de carbone comme le 5-aminopentanol-1, le 4-aminométhyl cyclohexaneméthanol, le 5-amino-2-éthylpentanol

30 Comme exemples de monomères monocarboxyliques non sulfonés polyfonctionnels (MMC) éventuels présentant une fonction carboxy réactive et une fonction réactive choisie parmi les fonctions hydroxy et amino, on peut mentionner

- . les aminoacides monocarboxyliques aromatiques, aliphatiques, hétérocycliques, contenant de 2 à 20 atomes de carbone, et leurs lactames comme l'acide 6-aminocaproïque, le caprolactam, l'acide 3-amino-2-diméthylpropionique, l'acide 4-(β -aminoéthyl)benzoïque

sous forme acides ou esters inférieurs (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence),

. les acides hydroxymonocarboxyliques aliphatiques contenant de 2 à 10 atomes de carbone comme les acides 3-hydroxypropionique, 4-hydroxybutyrique

- 5 sous forme acides ou esters inférieurs (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence).

Comme exemples de monomères monofonctionnels non sulfonés (MMF) présentant une seule fonction réactive carboxy, hydroxy ou amine primaire ou secondaire, on peut mentionner

- 10 . * l'acide benzoïque, sous forme sous forme acide, chlorure d'acide ou ester inférieur (de méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, méthyle de préférence)

. les polyoxyalkylèneglycol monoalkyléthers, dont le reste alkyle contient de 1 à 4 atomes de carbone, comme les polyoxyéthylèneglycol monométhyl éthers contenant de 3 à 30 motifs oxyéthylènes

- 15 . les monoaminoalcanes contenant de 1 à 30 atomes de carbone, comme le monoaminooctadécane

. les alkyl poly(oxyalkylène) monoamines telles que les JEFFAMINE M commercialisées par Huntsman.

- 20 Pour une bonne réalisation de l'invention, la composition monomère (M) dont dérive le copolymère anionique sulfoné (C) comprend

- un taux de monomère sulfoné (MS) tel que le taux de soufre présent dans ladite composition monomère (M), et provenant dudit monomère (MS) représente de 0,1 à 7%, de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition monomère

- 25 - des quantités relatives de monomères (MDC), (MS), (MPF), (MMC) et (MMF), telles que le rapport nombre total de fonctions COOH ou équivalents COOH au nombre total de fonctions OH, -NH₂ et -N(R)H soit de l'ordre de 0,8 à 4.

- 30 Lorsqu'il s'agit d'un copolyester, la composition monomère (M) comprend au moins un monomère non sulfoné (MDC), au moins un monomère sulfoné (MSPF) diacide carboxylique, hydroxyacide ou diol et/ou (MSMF) acide carboxylique ou hydroxy, au moins un monomère non sulfoné (MPF) polyol, éventuellement au moins un monomère non sulfoné (MMC) hydroxyacide et éventuellement au moins un monomère monofonctionnel (MMF) hydroxy.

- 35 Lorsqu'il s'agit d'un copolyesteramide, la composition monomère comprend au moins un monomère non sulfoné (MDC), au moins un monomère sulfoné (MS) diacide carboxylique et/ou hydroxyacide et/ou aminoacide et/ou diamine et/ou (MSMF) acide carboxylique ou hydroxy, au moins un monomère non sulfoné (MPF) aminoalcool et/ou un mélange de monomères non sulfonés (MPF) polyols et diamines et éventuellement au moins un monomère non sulfoné (MMC) hydroxyacide.

Lorsqu'il s'agit d'un copolyamide, la composition monomère comprend au moins un monomère non sulfoné (MDC), au moins un monomère sulfoné (MS) diacide carboxylique et/ou aminoacide et/ou diamine, au moins un monomère non sulfoné (MPF) diamine et éventuellement au moins un monomère non sulfoné (MMC) aminoacide

5 Lorsqu'il s'agit d'un copolyester, le copolymère (C) est obtenu par réactions de (trans)estérification et polycondensation. Ledit copolymère (C) peut également être obtenu par réactions de (trans)estérification et polycondensation des monomères sous leur forme non sulfonée, puis sulfonation subséquente du polycondensat.

10 Lorsqu'il s'agit d'un copolyesteramide, le copolymère (C) est obtenu par réactions de (trans)estérification, amidification et polycondensation.

 Lorsqu'il s'agit d'un copolyamide, le copolymère (C) est obtenu par réactions d'amidification et polycondensation (polyamidification).

15 Des procédés de préparation des polyesters et des polyesteramides ont déjà été décrits dans US-A-3,734,874 , US-A-3,546,008 , US-A-4,233,196 , US-A-3,779,993 , US-A-4,233,196 , US-A-4,300,580 , US-A-4,304,901 , US-A-4,480,085 , US-A-5,369,210 , US-A-5,290,631 , US-A-4,721,580 , US-A-4,968,451 , US-A-5,182,043 , WO 92/04433.

 Des procédés de préparation de copolyamides sont donnés dans FR-A-2 722 804, JP-A-57121620 et JP-A-57126817.

20 D'une manière préférentielle, ledit copolymère (C) est un copolyester anionique sulfoné.

 Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste en un système (S) ou (SP) dans lequel l'enveloppe ou la matrice comprend un copolyester sulfoné hydrodispersable ou hydrosoluble (C') susceptible d'être obtenu par estérification et/ou transestérification et polycondensation d'une composition monomère à base :

25 - d'au moins un monomère non sulfoné (MDC) diacide choisi parmi les acides ou anhydrides téréphtalique, isophtalique et 2,6 naphthalène dicarboxylique, ou leurs diesters, en quantité correspondant à un rapport molaire (MDC) / (MDC)+(MS) de l'ordre de 95/100 à 60/100, de préférence de l'ordre de 93/100 à 65/100

30 - d'au moins un monomère sulfoné (MS) diacide choisi parmi les acides ou anhydrides sulfo-isophtaliques et sulfo-succiniques et leurs diesters, en quantité correspondant à un rapport molaire (MS) / (MDC)+(MS) de l'ordre de 5/100 à 40/100, de préférence de l'ordre de 7/100 à 35/100

35 - et d'au moins un monomère (MPF) polyol choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le glycérol, le 1,2,4 butane triol et le 1,2,3 butane triol, selon une quantité correspondant à un rapport nombre de fonctions OH du monomère polyol (MPF) / nombre de fonctions ou d'équivalents fonctions COOH des monomères diacides (MDC)+(MS) de l'ordre de 1,05 à 4, de préférence de l'ordre de 1,1 à 3,5, et tout particulièrement de l'ordre de 1,8 à 3

ledit polyester sulfoné (C') présentant

une teneur pondérale en soufre de l'ordre de 0,5 à 8%, de préférence de l'ordre de 1,2 à 6%.

5 L'entité élémentaire considérée dans la définition de la mole de monomère (MDC) ou (MS) est la fonction COOH dans le cas des diacides ou l'équivalent fonction COOH dans le cas des anhydrides ou des diesters.

Le monomère diacide non sulfoné (MDC) comprend de préférence de 50 à 100% molaire, tout particulièrement de 70 à 99% molaire de téréphtalate de diméthyle et de 0 à 50% molaire, tout particulièrement de 1 à 30% molaire, d'acide isophtalique.

10 Le monomère diacide sulfoné (MS) est tout préférentiellement le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.

Le monomère polyol (MPF) préférentiellement mis en oeuvre est le monoéthylène glycol.

15 Lesdits polyesters sulfonés hydrosolubles et/ou hydrodispersables (C') peuvent être obtenus par les procédés usuels d'esterification et/ou transesterification et polycondensation, par exemple par réaction d'estérification et/ou transesterification, en présence d'un catalyseur d'estérification / transesterification, du monomère polyol (MPF) avec les différents monomères diacides, chaque diacide étant sous la forme acide, anhydride ou sous la forme d'un de ses diesters, et polycondensation des esters de 20 polyols à pression réduite, en présence d'un catalyseur de polycondensation.

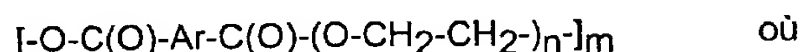
Selon un mode préférentiel de préparation, lesdits polyesters sulfonés hydrosolubles et/ou hydrodispersables (C') sont obtenus en réalisant les étapes successives suivantes :

25 - une étape de transesterification (interéchange) entre d'une part l'ensemble des monomères sous la forme diesters méthyliques et d'autre part une quantité de monomère polyol (MPF) correspondant à un rapport nombre de fonctions OH du monomère polyol (MPF) / nombre d'équivalents fonctions COOH desdits monomères sous la forme diesters méthyliques de l'ordre de 1,05 à 4, de préférence de l'ordre de 1,1 à 3,5, et tout particulièrement de l'ordre de 1,8 à 3,0, à une température de l'ordre de 30 130 à 220°C, en présence d'un catalyseur de transesterification

- une étape éventuelle d'estérification (dans le milieu de transesterification) entre le monomère sous la forme diacide et une quantité de monomère polyol (MPF), correspondant à un rapport nombre de fonctions OH du monomère polyol (MPF) / nombre de fonctions COOH du monomère sous la forme diacide de l'ordre de 1,05 à 4, 35 de préférence de l'ordre de 1,1 à 3,5, et tout particulièrement de l'ordre de 1,8 à 3,0, à une température de l'ordre de 230 à 280°C, en présence d'un catalyseur d'estérification

- et une étape de polycondensation, à une température de l'ordre de 230 à 280°C, en présence d'un catalyseur de condensation.

Lesdits copolyesters (C') préférentiels peuvent être représentés par la formule générale



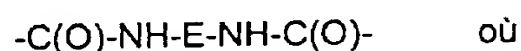
le symbole Ar représente un reste 1,4-phénylène, 1,3-phénylène ou sodio-oxysulfonyl-5
1,3-phénylène

n est égal à 1, 2, 3 ou 4

Le pourcentage molaire des motifs de formule $(O-CH_2-CH_2-)_n$ où n est égal à 1, par rapport à l'ensemble des motifs de formule $(O-CH_2-CH_2-)_n$ où n est égal à 1, 2, 3 et 4 étant de l'ordre de 10 à 80, de préférence de l'ordre de 20 à 60.

10 Selon une variante de réalisation, ledit copolymère (C) est un copolyester anionique sulfoné pouvant en outre contenir

- des motifs N,N'dicarbamyles (mDCA) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, de formule



15 le symbole E représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

- des unités polyalkylèneoxy (mPAO) présentant de 5 à 150 motifs alkylèneoxy dont le radical alkylène contient de 2 à 4 atomes de carbone,

- et des groupes liants (L') de formule $-C(O)-NH-$ et/ou $-NH-C(O)-O-$

20 Parmi les motifs N,N'dicarbamyles (mDCA), on peut mentionner des motifs aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, comme les motifs hexaméthylène N,N'dicarbamyle, tolylène N,N'dicarbamyle, isophorone N,N'dicarbamyle, 2-méthylpentane N,N'dicarbamyle, norbornène N,N'dicarbamyle.

25 Parmi les unités polyalkylèneoxy (mPAO), on peut mentionner les unités polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy présentant une masse moléculaire de l'ordre de 300 à 6000, de préférence de l'ordre de 600 à 4000.

Selon cette variante, ledit copolymère (C) est un copolyester-uréthane anionique sulfoné (CPEU).

30 Il peut être obtenu par réaction d'un copolyester anionique sulfoné tel que défini ci-dessus avec un polyoxyalkylène bisisocyanato présentant des groupes terminaux $-NCO$ et dont le reste polyoxyalkylène présente une masse moléculaire de l'ordre de 300 à 6000, de préférence de l'ordre de 600 à 4000, le rapport du nombre de fonctions $-NCO$ à la totalité des fonctions OH ou équivalents OH du copolyester anionique sulfoné mis en oeuvre étant de l'ordre de 0,5 à 1, de préférence de l'ordre de 0,8 à 1.

35 Le polyoxyalkylène bisisocyanato peut être préalablement obtenu par réaction

- d'au moins un polyalkylène glycol tel que les polyéthylène glycols de masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 300 à 6000, de préférence de l'ordre de 600 à 4000

- et d'au moins un diisocyanate aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique.

Parmi les diisocyanates, on peut mentionner le toluène diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le diisocyanate d'isophorone, le 2-méthylpentane diisocyanate, le norbornène diisocyanate.

- 5 Ce type de copolyester-uréthane (CPEU) et son mode de préparation est décrit notamment dans US-A-4 201 824.

Lesdits copolymères (K) peuvent présenter une température de transition vitreuse, à 85% d'humidité relative, inférieure ou égale à 80°C, de préférence inférieure ou égale à 60°C.

- 10 Le matériau organique (MO) peut comprendre, à côté dudit copolymère (K), au moins un composé organique autre, comme les corps gras tels que des acides gras à longue chaîne, des esters de glycérol et d'acides gras à longue chaîne, les glycérides hémisynthétiques, des polysaccharides tels que la gomme xanthane, le chitosan, les dérivés cellulosiques comme les alkylcelluloses (éthylcelluloses notamment) permettant
15 de contrôler la libération de la matière active lors de l'application dudit système (S) ou (SP).

- Selon l'invention, le système (S) peut se présenter sous forme de particules individuelles (ps) ou de granulés (gs) de dimension d'au moins 50 µm environ, de préférence de l'ordre de 100 µm à 10 mm, tout particulièrement de 200 µm à 2 mm, ce
20 en fonction de l'application recherchée.

Lorsqu'il s'agit d'un système parfumant (SP), cette dimension peut être d'au moins 50 µm environ, de préférence de l'ordre de 100 µm à 700 µm, tout particulièrement de 200 µm à 400 µm.

- La dimension des particules individuelles (ps) est principalement déterminée par la
25 dimension du coeur comprenant la matière active sous forme solide (telle quelle ou sur support), l'épaisseur de l'enveloppe étant négligeable par rapport à celle du coeur. Lorsqu'il s'agit de granulés (gs), la dimension des multiparticules de matière active solide (telle quelle ou sur support) dispersées dans la matrice est d'au moins 0,5 µm environ, de préférence de l'ordre de 1 µm à 100 µm, ce en fonction de l'application recherchée.

- 30 Selon une variante de réalisation de l'invention, ledit système (S) ou (SP) peut en outre renfermer divers additifs organiques ou minéraux, dont la fonction est d'améliorer les propriétés ou l'aspect dudit système.

- De tels additifs peuvent avoir pour but par exemple de renforcer le caractère protecteur de l'enveloppe ou de la matrice, d'améliorer la stabilité de la matière active, les propriétés
35 mécaniques, l'aspect dudit système, la coulabilité de ce dernier ...

A titre d'exemple d'additifs, on peut mentionner :

. des agents anti-UV organiques ou minéraux, permettant de renforcer la stabilité aux rayons UV de l'enveloppe ou de la matrice

. des agents anti-oxydants, permettant d'améliorer la stabilité de la matière active à l'oxygène et aux agents oxydants

. des agents colorants

en quantité pouvant aller jusqu'à 10% du poids dudit système (S) ou (SP)

- 5 . des charges minérales (carbonate de calcium, talc ...) permettant d'améliorer les propriétés mécaniques, la coulabilité du système et l'imperméabilité de ce dernier aux agents extérieurs, en quantité pouvant aller jusqu'à 95%, de préférence jusqu'à 90 % du poids dudit système (S) ou (SP).

10 Le système (S) ou (SP) sous forme de particules individuelles solides (ps) ou de granulés solides (gs), faisant l'objet de l'invention, peut être obtenu par pulvérisation (atomisation) d'une solution ou dispersion aqueuse du matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) sur ladite matière active sous forme solide multiparticulaire, et séchage.

15 Des techniques selon ce principe peuvent être celles d'enrobage par pulvérisation / séchage en lit fluidisé (technique appelée "spray coating"), et d'enrobage par pulvérisation / séchage en lit agité.

20 La concentration de la solution ou dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) mise en oeuvre est fonction du comportement rhéologique dudit matériau, notamment du copolymère (K) ; cette concentration est généralement inférieure à 40%, de préférence inférieure à 30%, le plus souvent de l'ordre de 5 à 20% en poids.

Si la matière active devant subir l'opération d'enrobage n'est pas telle quelle sous forme solide à température ambiante, celle-ci est préalablement mise sous forme solide par adsorption et/ou de préférence absorption sur un support multiparticulaire poreux.

25 Comme déjà mentionné ci-dessus, tout matériau adsorbant et/ou de préférence absorbant, de préférence minéral, inerte ou essentiellement inerte vis-à-vis de la matière active, notamment vis-à-vis des composés odorants constituant le parfum et inerte vis-à-vis du matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K), peut être mis en oeuvre comme matériau "support" de la matière active liquide.

30 A titre d'exemple, on peut citer des matériaux adsorbants et/ou absorbants minéraux comme la silice (précipitée notamment), les argiles (sépiolite, bentonites, montmorillonite ...), les zéolites de type X et Y notamment.

35 Si nécessaire, notamment lorsque la matière active contient des molécules sensibles, cas des parfums notamment, ces matériaux "supports" peuvent être préalablement stabilisés ou hydrophobés (notamment neutralisation des fonctions acides ou basiques réactives, par exemple traitement de la silice par un agent minéral alcalin comme l'hydroxyde de sodium ; traitement à l'aide polymères comme le

cyclooctaméthyltétrasiloxane, les polyvinylpyrrolidones), ce afin d'éviter leur éventuelle action de dégradation vis-à-vis desdites molécules.

De même, la matière active sensible peut être préstabilisée ; ainsi un parfum peut lui aussi être préstabilisé, ce afin de le rendre moins sensible à l'oxygène notamment, par exemple par traitement à l'aide de composés organiques antioxydants, comme le

5 butylhydroxytoluène notamment (un taux de l'ordre de 2% en poids par rapport au parfum mis en oeuvre est généralement satisfaisant).

L'opération d'adsorption et/ou absorption peut être réalisée par mélange de la matière active liquide avec ledit support dans un mélangeur à pâtes par exemple, de

10 préférence à température ambiante dans le cas des parfums.

Selon la technique d'enrobage en lit fluidisé ("spray coating"), la matière active sous forme solide constituant le lit, est placée dans une chambre de fluidisation munie d'au moins une buse de pulvérisation et d'une pompe.

Selon un premier mode de réalisation, l'opération de "spray coating"/séchage consiste à

15 pulvériser (atomiser) et sécher sur la matière active sous forme solide multiparticulaire une solution ou une dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K).

La matière active sous forme solide multiparticulaire (soit telle quelle, si celle-ci est solide, soit mise sur un support solide sous forme multiparticulaire, si celle-ci est liquide)

20 peut présenter une dimension d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 10 mm, particulièrement de 200 μm à 2 mm, ce en fonction de l'application recherchée.

Lorsqu'il s'agit d'un système parfumant (SP), cette dimension est d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 700 μm , tout particulièrement de 200 μm à

25 400 μm .

La solution ou la dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) est pompée et atomisée dans la chambre de fluidisation soit au sommet ("top spray") au-dessus du lit de particules de matière active fluidisée généralement par un courant d'air, soit par le bas au niveau d'une grille (configuration "Wurster").

Lorsque le matériau organique (MO) comprend à côté du copolymère (K) au moins un autre composé organique, comme les polysaccharides (xanthane, chitosan, dérivés cellulosiques comme les alkylcelluloses par exemple) ces derniers peuvent être mis en oeuvre sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse. Ceux-ci peuvent être associés au copolymère (K) dans une même solution ou dispersion lorsqu'ils sont

30 compatibles avec ledit copolymère, ou mis en oeuvre à des stades différents de l'opération de pulvérisation, notamment lorsqu'ils sont incompatibles avec ledit copolymère.

35

Cette opération de pulvérisation séchage peut durer de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, selon l'épaisseur de l'enrobage souhaité et la concentration de la solution ou dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K).

- 5 Le système (S) ou (SP) est alors récupéré. Il se présente sous forme de particules individuelles solides (ps), chaque particule comprenant un coeur contenant la matière active sous forme solide et une enveloppe en matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K).

10 Selon un deuxième mode de réalisation, l'opération de "spray coating"/séchage consiste :

- à granuler préalablement la matière active sous forme solide (soit telle quelle, soit sur support) multiparticulaire de dimension d'au moins 0,5 μm environ, de préférence de l'ordre de 1 μm à 100 μm , à l'aide d'au moins un liant, jusqu'à obtenir des granulés de dimension d'au moins 50 μm environ, de préférence de l'ordre de 100 μm à 10 mm, tout
- 15 particulièrement de 200 μm à 2 mm
- et à pulvériser (atomiser) et sécher sur la matière active sous forme de granulés, une solution ou une dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K).

20 Parmi les liants pouvant être mis en oeuvre pour réaliser l'opération préalable de granulation, on peut mentionner le matériau organique (MO) lui-même, par exemple sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse, ou d'au moins un des composants dudit matériau (MO), comme le copolymère (K), par exemple sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse, les corps gras (acides gras à longue chaîne, esters de glycérol et d'acides gras à longue chaîne, glycérides hémissynthétiques par exemple)

25 sous forme fondue, les polysaccharides (xanthane, chitosan, dérivés cellulosiques comme les alkylcelluloses par exemple) sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse.

Lorsque plusieurs liants sont mis en oeuvre, ceux-ci peuvent être associés dans une même solution ou dispersion lorsqu'ils sont compatibles, ou mis en oeuvre à des stades

30 différents de l'opération de granulation et/ou de pulvérisation, notamment lorsqu'ils sont incompatibles.

Le système (S) ou (SP) est alors récupéré. Il se présente sous forme de granulés solides (gs) comprenant une matrice dans laquelle sont dispersées des particules solides de matière active. Ladite matière active sous forme solide dispersée présente une

35 dimension d'au moins 0,5 μm environ, de préférence de l'ordre de 1 μm à 100 μm .

La technique d'enrobage par pulvérisation/séchage en lit agité, consiste à placer la matière active sous forme solide multiparticulaire (soit telle quelle si celle-ci est solide soit mise sur un support solide sous forme multiparticulaire si celle-ci est liquide)

constituant le lit, dans un dispositif de mélangeage du type tambour tournant, drageoir, puis à pulvériser (atomiser) la solution ou dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K), éventuellement en présence d'un courant d'air, à une température fonction de la stabilité physique ou chimique de la matière active.

5 Lorsque le matériau organique (MO) comprend à côté du copolymère (K) au moins un autre composé organique, comme les polysaccharides (xanthane, chitosan, dérivés cellulosiques comme les alkylcelluloses par exemple) ces derniers peuvent être mis en oeuvre sous forme d'une solution ou d'une dispersion aqueuse. Ceux-ci peuvent être associés au copolymère (K) dans une même solution ou dispersion lorsqu'ils sont
10 compatibles avec ledit copolymère, ou mis en oeuvre à des stades différents de l'opération de pulvérisation, notamment lorsqu'ils sont incompatibles avec ledit copolymère.

Le système (S) ou (SP) est alors récupéré. Il se présente sous forme de granulés solides (gs) comprenant une matrice dans laquelle sont dispersées des particules solides
15 de matière active. Ladite matière active sous forme solide dispersée présente une dimension d'au moins 0,5 μm environ, de préférence de l'ordre de 1 μm à 100 μm .

Lorsque le système (S) ou (SP) comprend en outre au moins un additif, comme les agents anti-UV, les agents anti-oxydants, des agents colorants, des charges minérales, ledit additif peut être mis en oeuvre à tous les stades du procédé ; en effet il peut être
20 additionné aussi bien à la matière active (c'est le cas notamment des agents anti-oxydants de la matière active et des charges minérales) qu'au matériau organique (MO) ou aux deux.

Le taux de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K), exprimé en sec, utilisé dans l'opération d'enrobage peut représenter entre 1 et 99,5% et encore plus
25 préférentiellement au moins 5% du poids de l'ensemble matière active sous forme solide /matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) exprimé en sec. Ledit copolymère (K) peut représenter de 2 à 100%, de préférence de 5 à 100% du poids dudit matériau organique (MO).

La quantité de matière active mise en oeuvre est fonction de la quantité de matière
30 active désirée dans ledit système à préparer et de la capacité d'adsorption et/ou d'absorption du support (dans le cas d'une matière active liquide).

Lorsque la matière active en tant que telle est solide, elle peut être mise en oeuvre selon une quantité pouvant aller jusqu'à 95%, de préférence de 0,5 à 90% du poids de l'ensemble matière active sous forme solide /matériau organique (MO) comprenant le
35 copolymère (K) exprimé en sec.

Lorsque la matière active est liquide, celle-ci peut être mise en oeuvre selon une quantité variant avec la capacité d'absorption du support, qui est très variable selon le matériau

choisi ; ainsi une silice absorbe généralement de 0,5 à 3 fois sa masse de liquide, les argiles de 0,1 à 0,5 fois leur masse.

Cette quantité de matière active liquide peut représenter jusqu'à 70%, plus généralement de 10 à 50% de l'ensemble matière active sous forme solide/matériau organique (MO)

5 comprenant le copolymère (K).

Ledit système (S) peut avoir de multiples utilisations, selon la destination de la matière active qu'il renferme.

Ledit matériau organique (MO) étant au moins partiellement hydrosoluble ou hydrodispersable, ledit système (S) peut ainsi libérer au contact de l'eau ou d'un milieu aqueux la matière active qu'il renferme.

10 Lorsque la matière active est un composé susceptible d'être utilisé dans le domaine de la détergence, celle-ci peut être libérée par contact du système (S) avec un milieu lessiviel.

Ainsi le système (S) faisant l'objet de l'invention, lorsqu'il s'agit d'un système parfumant (SP), est tout particulièrement bien adapté comme additif parfumant dans les compositions détergentes, solides notamment, pour le linge.

15 La présente invention a donc également pour objet l'utilisation du système parfumant (SP) ci-dessus décrit comme additif parfumant dans les compositions détergentes, notamment pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager).
Selon l'invention, ledit système parfumant peut être utilisé à raison d'environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% en poids par rapport à la composition détergente.

20 Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions détergentes, notamment pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), comprenant ledit système parfumant (SP).

Selon l'invention, les compositions détergentes peuvent contenir environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2% de leur poids de système parfumant (SP).

25 Les compositions détergentes selon l'invention, comprennent au moins un agent tensioactif, en quantité généralement de l'ordre de 5 à 60% en poids, de préférence de 8 à 50% en poids.

Comme agents tensioactifs, on peut citer les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du linge.

30 Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention, peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, de préférence de 8 à 40% en poids, des agents anti-salissures, des agents antiredéposition, des agents de blanchiment, des agents de fluorescence, des agents supprimeurs de mousses, des agents adoucissants, des enzymes et autres additifs.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Copolyesters anioniques sulfonés (C) constituants de l'enveloppe du système parfumant

5 **Copolyester (C1)**

obtenu par estérification / transestérification et polycondensation de téréphtalate de diméthyle, sodium-5-oxysulfonylisophtalate de diméthyle, d'acide isophtalique et de monoéthylèneglycol, et comprenant des unités

- 10 - téréphtalates d'éthylèneoxy et de polyéthylèneoxy (ledit motif "polyéthylèneoxy" étant constitué de motifs diéthylèneoxy et/ou triéthylèneoxy et/ou tétraéthylèneoxy),
- isophtalates d'éthylèneoxy et de polyéthylèneoxy (ledit motif "polyéthylèneoxy" étant constitué de motifs diéthylèneoxy et/ou triéthylèneoxy et/ou tétraéthylèneoxy),
- sulfoisophtalate d'éthylèneoxy et de polyéthylèneoxy (ledit motif "polyéthylèneoxy" étant constitué de motifs diéthylèneoxy et/ou triéthylèneoxy et/ou tétraéthylèneoxy),

15 avec une répartition molaire de

- . 70,7% d'unités téréphtalates,
- . 17,7% d'unités isophtalates et
- . 11,6% d'unités sulfoisophtalates

par rapport à l'ensemble des unités téréphtalates, isophtalates et sulfoisophtalates.

20 Le pourcentage molaire des motifs de formule $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ où n est égal à 1, par rapport à l'ensemble des motifs de formule $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ où n est égal à 1, 2, 3 et 4 étant de l'ordre de 47.

Ledit copolyester présente une masse moléculaire en poids de l'ordre de 60 000 - 65 000, mesurée par chromatographie par perméation de gel, dans le diméthylacétamide contenant 10^{-2} N de LiBr, à 100°C. Les résultats sont exprimés en équivalents polystyrène.

25 **Copolyester (C2)**

obtenu par estérification / transestérification et polycondensation de téréphtalate de diméthyle, sodium-5-oxysulfonylisophtalate de diméthyle, d'acide isophtalique et de monoéthylèneglycol, et comprenant des unités

- 30 - téréphtalates d'éthylèneoxy et de polyéthylèneoxy (ledit motif "polyéthylèneoxy" étant constitué de motifs diéthylèneoxy et/ou triéthylèneoxy et/ou tétraéthylèneoxy),
- isophtalates d'éthylèneoxy et de polyéthylèneoxy (ledit motif "polyéthylèneoxy" étant constitué de motifs diéthylèneoxy et/ou triéthylèneoxy et/ou tétraéthylèneoxy),
35 - sulfoisophtalate d'éthylèneoxy et de polyéthylèneoxy (ledit motif "polyéthylèneoxy" étant constitué de motifs diéthylèneoxy et/ou triéthylèneoxy et/ou tétraéthylèneoxy),

avec une répartition molaire de

- . 70,7% d'unités téréphtalates,

- . 17,7% d'unités isophtalates et
- . 11,6% d'unités sulfoisophtalates

par rapport à l'ensemble des unités téréphtalates, isophtalates et sulfoisophtalates.

- Le pourcentage molaire des motifs de formule $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ où n est égal à 1, par rapport à l'ensemble des motifs de formule $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ où n est égal à 1, 2, 3 et 4 étant de l'ordre de 60.

- Ledit copolyester présente une masse moléculaire en poids de l'ordre de 60 000 - 65 000, mesurée par chromatographie par perméation de gel, dans le diméthylacétamide contenant 10^{-2} N de LiBr, à 100°C. Les résultats sont exprimés en équivalents polystyrène.

Exemple 1

Préparation de la dispersion de copolyester enrobant

- Dans un récipient en verre équipé d'un agitateur magnétique, on ajoute progressivement, sous agitation rapide, 40g de copolyester (C1) à 300g d'eau déminéralisée chauffée à 70°C. Le mélange est encore agité à la même température pendant 45 minutes, puis filtré sur toile, pour éliminer toutes les particules en suspension de taille supérieure à 80 microns.

Adsorption du parfum sur un support minéral poreux

- Dans un appareil à bol tournant de marque BRAUN, contenant 300g de sépiolite TOLSA 30/60, on ajoute progressivement 60g de parfum de marque Eagle de GIVAUDAN-ROURE stabilisé. Le mélange obtenu est brassé dans l'appareil, jusqu'à ce que le liquide soit complètement absorbé par le solide poreux, qui prend alors un aspect sec.

Enrobage du support minéral imprégné de parfum

- Dans un appareil de pulvérisation /séchage ("spray coating") de marque GLATT, de type CPC G1, équipé d'un système Wurster, on charge les 360g de sépiolite imprégnée de parfum.

La dispersion de copolyester (C1) est pompée à température ambiante et pulvérisée dans l'appareil sur les particules de sépiolite fluidisées par un courant d'air chaud.

- Les conditions de l'opération de pelliculage sont les suivantes :

- débit d'air de fluidisation : $80\text{m}^3/\text{h}$
- température d'air de fluidisation (entrée) : 45°C
- température du lit fluidisé : 33°C
- température de l'air de pulvérisation : 26°C
- débit moyen de la dispersion de copolyester (C1) : 453g/h
- durée de pulvérisation : 45 minutes

On récupère 356,9g de système parfumant particulière ayant une teneur en parfum de 15% en poids et un taux d'enrobant de 10% en poids.

Exemple 2

On répète l'opération d'enrobage décrite à l'exemple 1, en remplaçant les 300g de sépiolite par 140 g de silice précipitée TIXOSIL 68 commercialisée par RHODIA CHIMIE. Cette silice a été imprégnée de 210g de parfum préalablement stabilisé avec 1,9% de son poids de 2,6-di-ter-butyl-4-méthylphénol.

L'opération d'enrobage a été réalisée à l'aide d'une dispersion aqueuse à 10% en poids de copolyester (C2) dans un appareil GLATT CPG-G1 en configuration Würster.

10 Les conditions de l'opération de pelliculage sont les suivantes :

- débit d'air de fluidisation : 106-108 m³/h
- température d'air de fluidisation (entrée) : 75°C
- température du lit fluidisé : 60 °C
- température de l'air de pulvérisation : 21°C
- 15 - débit moyen de la dispersion de copolyester (C1) : 355g/h
- durée de pulvérisation : 150 minutes

On récupère 405g de système parfumant particulaire ayant une teneur en parfum de 47,5% en poids et un taux d'enrobant de 20% en poids.

REVENDICATIONS

- 1) Système solide (S) vecteur de matière active, se présentant
- * sous forme de particules individuelles solides (ps), chaque particule comprenant un
 - 5 coeur comprenant au moins une matière active sous forme solide et une enveloppe en un matériau organique (MO) au moins partiellement soluble ou hydrodispersable,
 - * ou sous forme de granulés solides (gs) comprenant au moins une matière active sous forme solide dispersée dans une matrice en un matériau organique (MO) au moins partiellement soluble ou hydrodispersable,
 - 10 ledit système étant caractérisé en ce que ledit matériau (MO) comprend un copolymère hydrosoluble ou hydrodispersable filmogène (K), choisi parmi les copolyesters anioniques sulfonés, copolyesteramides anioniques sulfonés et les copolyamides anioniques sulfonés, hydrosolubles ou hydrodispersables.
- 15 2) Système (S) selon la revendication 1) caractérisé en ce que la matière active appartient au domaine de la détergence, au domaine de l'alimentaire ou au domaine phytosanitaire.
- 20 3) Système (S) selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que ledit système est un système parfumant (SP) dans lequel la matière active sous forme solide est un parfum.
- 25 4) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en ce que la matière active est solide en tant que telle ou liquide supportée par un matériau support sous forme multiparticulaire.
- 30 5) Système (S) ou (SP) selon la revendication 4), caractérisé en ce que ledit matériau support est un matériau, de préférence minéral, adsorbant et/ou absorbant, inerte ou essentiellement inerte vis-à-vis de la matière active et de l'enveloppe ou de la matrice (MO).
- 6) Système (S) ou (SP) selon la revendication 5), caractérisé en ce que ledit matériau support est une silice, une argile ou une zéolite.
- 35 7) Système (S) selon l'une quelconque des revendications 4) à 6), caractérisé en ce que ledit système est sous forme de particules individuelles solides (ps), la matière active est un liquide supporté par un matériau support solide, sous forme

multiparticulaire, présentant une dimension d'au moins 50 μm , de préférence de 100 μm à 10 mm, tout particulièrement de 200 μm à 2 mm.

5 8) Système (S) selon la revendication 7), caractérisé en ce que ledit système est un système parfumant (SP) dans lequel la matière active sous forme solide est un parfum liquide supporté par matériau support solide, sous forme multiparticulaire, présentant une dimension d'au moins 50 μm , de préférence de 100 μm à 700 μm , tout particulièrement de 200 μm à 400 μm .

10 9) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 4) à 6), caractérisé en ce que ledit système est sous forme de granulés solides (gs), la matière active est un liquide supporté par un matériau support solide, sous forme multiparticulaire, présentant une dimension d'au moins 0,5 μm environ, de préférence de l'ordre de 1 μm à 100 μm .

15 10) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que la matière active est solide en tant que telle et représente jusqu'à 95%, de préférence de 30 à 90% du poids de l'ensemble matière active solide / matériau organique (MO).

20 11) Système (S) ou (SP) selon la revendication 10), caractérisé en ce que le matériau organique (MO) représente de 5 à 90%, de préférence de 10 à 30% du poids de l'ensemble matière active solide / matériau organique (MO).

25 12) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisé en ce que la matière active est liquide en tant que telle et représente jusqu'à 70%, de préférence de 10 à 50% du poids de l'ensemble matière active sous forme solide / matériau organique (MO).

30 13) Système (S) ou (SP) selon la revendication 12), caractérisé en ce que le matériau organique (MO) représente de 5 à 90%, de préférence de 10 à 30% du poids de l'ensemble matière active sous forme solide / matériau organique (MO).

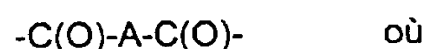
35 14) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 13), caractérisé en ce que le copolymère anionique sulfoné (K) représente de 2 à 100%, de préférence de 5 à 100% du poids de l'enveloppe ou la matrice (MO).

15) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 14), caractérisé en ce que le copolymère anionique sulfoné (K) est hydrosoluble ou hydrodispersable à un pH de 4 à 12, de préférence dans les milieux lessiviels à pH d'au moins 7, de préférence d'au moins 8.

5

16) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisé en ce que le copolymère anionique sulfoné (K) comprend

- des motifs dicarboxyles non sulfonés (mDC) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, exempts de fonctions sulfo, motifs de
10 formule



le symbole A représente un groupe polyvalent hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

- des motifs polyfonctionnels non sulfonés (mPF), aliphatiques, cycloaliphatiques ou
15 aromatiques, semblables ou différents, exempts de fonctions sulfo, motifs de formule



* les symboles X et Y, identiques ou différents, représentent un groupe

. oxy $-O-$

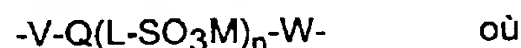
. imino $-NH-$

20 . ou (R)imino $-N(R)-$ où R représente un groupe alkyl en C_1-C_4

* le symbole E représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, polyvalent, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène ou d'azote tertiaire, ledit groupe polyvalent étant lié à au moins un groupe X et à au moins un groupe Y,

25 - des motifs sulfonés (mS)

. polyfonctionnels (mSPF) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, présentant au moins une fonction sulfo, motifs de formule



* les symboles V et W, identiques ou différents, représentent un groupe

30 . carbonyle $-C(O)-$

. oxy $-O-$

. imino $-NH-$

. ou (R)imino $-N(R)-$ où R représente un groupe alkyl en C_1-C_4

* le symbole Q représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou
35 cycloaliphatique

* L est un lien valentiel ou un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène

* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

* n est supérieur ou égal à 1

. et/ou monofonctionnels (mSMF) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, présentant au moins une fonction sulfo, motifs de formule



5 * le symbole V' représente un groupe

. carbonyle $-C(O)-$

. oxy $-O-$

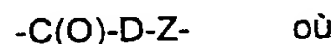
* le symbole Q' représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatome(s) d'oxygène

10 * L est un lien valentiel ou un groupe alkylène, alcoxyalkylène, oxyalkylène, arylène, alkylarylène, alcoxyarylène

* M représente un atome d'hydrogène ou un cation alcalin

* n est supérieur ou égal à 1

15 - éventuellement des motifs non sulfonés polyfonctionnels, monocarbonyles (mMC), aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, semblables ou différents, exempts de fonctions sulfo, motifs de formule



* le symbole Z représente un groupe

20 . oxy $-O-$

. imino $-NH-$

. ou (R)imino $-N(R)-$ où R représente un groupe alkyl en C₁-C₄

* le symbole D représente un groupe hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique

25 - et des groupes liants (GL) semblables ou différents de formule



où R' représente H ou un groupe alkyl en C₁-C₄

17) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 16),
30 caractérisé en ce que le copolymère anionique sulfoné (K) comprend un taux de motifs sulfonés correspondant à une teneur pondérale en soufre de 0,5% à 8%, de préférence de 1,2 à 6% par rapport audit copolymère (K).

18) Système (S) ou (SP) selon la revendication 16) ou 17), caractérisé en ce que
35 ledit copolymère (K) présente en extrémité(s) de chaînes, des motifs monofonctionnels non sulfonés (mMF) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques présentant une fonction carbonyle, oxy, imino ou (R)imino.

- 19) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 16) à 18), caractérisé en ce que dans ledit copolymère (K), les quantités relatives de motifs (mDC), (mS carbonyle) et (mMC) à groupe(s) carbonyle(s) -C(O)- d'une part, et de motifs (mS non carbonyle), (mPF) et (mMF) ne présentant pas de groupe(s) carbonyle(s) d'autre part, présents dans le copolymère (K), sont telles que le rapport du nombre total de groupes -C(O)- dans le copolymère (K) au nombre total de groupes -O- , -NH- et -N(R)- correspondant aux symboles V, W, X, Y, Z et aux groupe -O- et éventuels -NH- et -N(R)- des extrémités réactives des motifs monofonctionnels (mSMF) et éventuels (mMF) soit de 0,8 à 1,2.
- 20) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 16) à 19), caractérisé en ce que dans ledit copolymère (K) est susceptible d'être obtenu par (trans)estérification et/ou amidification et polycondensation d'une composition monomère (M) comprenant
- au moins un monomère dicarboxylique non sulfoné (MDC), ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, exempt de fonction sulfo, et présentant deux fonctions carboxy réactives
 - au moins un monomère sulfoné (MS) polyfonctionnel (MSPF) et/ou monofonctionnel (MSMF), ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique et présentant au moins une fonction sulfo liée directement ou indirectement à un atome de carbone d'un reste aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique et deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions carboxy, hydroxy et amino, ou une fonction réactive choisie parmi les fonctions carboxy, hydroxy et amino
 - au moins un monomère non sulfoné (MPF) polyfonctionnel, ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, exempt de fonction sulfo et présentant au moins deux fonctions réactives semblables ou différentes, choisies parmi les fonctions hydroxy et amino
 - éventuellement au moins un monomère monocarboxylique non sulfoné polyfonctionnel (MMC) , ledit monomère étant aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, exempt de fonction sulfo et présentant une fonction carboxy réactive et une fonction réactive choisie parmi les fonctions hydroxy et amino
 - et éventuellement au moins un monomère monofonctionnel non sulfoné (MMF) présentant une fonction réactive carboxy, hydroxy ou amino.
- 21) Système (S) ou (SP) selon la revendication 20), caractérisé en ce que la composition monomère (M) dont dérive le copolymère anionique sulfoné (K) comprend

- un taux de monomère sulfoné (MS) tel que le taux de soufre présent dans ladite composition monomère (M), et provenant dudit monomère (MS) représente de 0,1 à 7%, de préférence de 0,5 à 5% du poids de ladite composition monomère
 - des quantités relatives de monomères (MDC), (MS), (MPF), (MMC) et (MMF), telles
- 5 que le rapport nombre total de fonctions COOH ou équivalents COOH au nombre total de fonctions OH, -NH₂ et -N(R)H soit de 0,8 à 4.

22) Système (S) ou (SP) selon la revendication 21), caractérisé en ce que le copolymère anionique sulfoné (K) est un copolyester sulfoné et en ce que la composition

10 monomère (M) comprend au moins un monomère non sulfoné (MDC), au moins un monomère sulfoné (MSPF) diacide carboxylique, hydroxyacide ou diol et/ou (MSMF) acide carboxylique ou hydroxy, au moins un monomère non sulfoné (MPF) polyol, éventuellement au moins un monomère non sulfoné (MMC) hydroxyacide et éventuellement au moins un monomère monofonctionnel (MMF) hydroxy.

15

23) Système (S) ou (SP) selon la revendication 22), caractérisé en ce que le copolyester sulfoné est susceptible d'être obtenu par estérification et/ou transestérification et polycondensation d'une composition monomère à base :

- d'au moins un monomère non sulfoné (MDC) diacide choisi parmi les acides ou

20 anhydrides téréphtalique, isophtalique et 2,6 naphthalène dicarboxylique, ou leurs diesters, en quantité correspondant à un rapport molaire (MDC) / (MDC)+(MS) de 95/100 à 60/100, de préférence de 93/100 à 65/100

- d'au moins un monomère sulfoné (MS) diacide choisi parmi les acides ou anhydrides sulfo-isophtaliques et sulfo-succiniques et leurs diesters, en quantité

25 correspondant à un rapport molaire (MS) / (MDC)+(MS) de 5/100 à 40/100, de préférence de 7/100 à 35/100

- et d'au moins un monomère (MPF) polyol choisi parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, le glycérol, le 1,2,4 butane triol et le 1,2,3 butane triol, selon une quantité correspondant à un rapport nombre de

30 fonctions OH du monomère polyol (MPF) / nombre de fonctions ou d'équivalents fonctions COOH des monomères diacides (MDC)+(MS) de 1,05 à 4, de préférence de 1,1 à 3,5, et tout particulièrement de 1,8 à 3

ledit polyester sulfoné (C') présentant

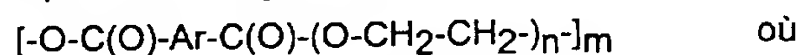
. une teneur pondérale en soufre de 0,5 à 8%, de préférence de 1,2 à 6% .

35

24) Système (S) ou (SP) selon la revendication 23), caractérisé en ce que

- . le monomère diacide non sulfoné (MDC) comprend de 50 à 100% molaire, de préférence de 70 à 99% molaire de téréphtalate de diméthyle et de 0 à 50% molaire, de préférence de 1 à 30% molaire, d'acide isophtalique
- . le monomère diacide sulfoné (MS) est le sodio-oxysulfonyl-5 isophtalate de diméthyle.
- 5 . le monomère polyol (MPF) est le monoéthylène glycol.

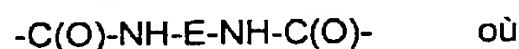
25) Système (S) ou (SP) selon la revendication 23) ou 24), caractérisé en ce que le copolyester sulfoné a pour formule générale



- 10 . le symbole Ar représente un reste 1,4-phénylène, 1,3-phénylène ou sodio-oxysulfonyl-5 1,3-phénylène
- . n est égal à 1, 2, 3 ou 4,
- le pourcentage molaire des motifs de formule $(O-CH_2-CH_2-)_{\underline{n}}$ où \underline{n} est égal à 1, par rapport à l'ensemble des motifs de formule $(O-CH_2-CH_2-)_{\underline{n}}$ où \underline{n} est égal à 1, 2, 3 et 4
- 15 étant de 10 à 80, de préférence de 20 à 60.

26) Système (S) ou (SP) selon la revendication 16), caractérisé en ce que le copolymère anionique sulfoné (K) est un copolyester-uréthane anionique sulfoné et comprend en outre

- 20 - des motifs N,N'dicarbamyles (mDCA) aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques, semblables ou différents, de formule



le symbole E représente un groupe hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique

- 25 - des unités polyalkylèneoxy (mPAO) présentant de 5 à 150 motifs alkylèneoxy dont le radical alkylène contient de 2 à 4 atomes de carbone,
- et des groupes liants (L') de formule $-C(O)-NH-$ et/ou $-NH-C(O)-O-$

- 27) Système (S) ou (SP) selon la revendication 26), caractérisé en ce que le
- 30 copolyester-uréthane anionique sulfoné est susceptible d'être obtenu par réaction d'un copolyester anionique sulfoné, susceptible d'être obtenu selon le mode opératoire de l'une quelconque des revendication 22) à 24), avec un polyoxyalkylène bisisocyanato présentant des groupes terminaux $-NCO$ et dont le reste polyoxyalkylène présente une masse moléculaire de 300 à 6000, de préférence de 600 à 4000, le rapport du nombre
- 35 de fonctions $-NCO$ à la totalité des fonctions OH ou équivalents OH du copolyester anionique sulfoné mis en oeuvre étant de 0,5 à 1, de préférence de 0,8 à 1.

28) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 27), caractérisé en ce que le matériau organique (MO) comprend en outre un corps gras ou un dérivé cellulosique.

5 29) Système (S) selon l'une quelconque des revendications 1) à 28), caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de particules individuelles (ps) ou de granulés (gs) de dimension d'au moins 50 μm , de préférence de 100 μm à 10 mm, tout particulièrement de 200 μm à 2 mm.

10 30) Système (S) selon la revendication 29), caractérisé en ce que ledit système est un système parfumant (SP) sous forme de particules individuelles (ps) ou de granulés (gs) de dimension d'au moins 50 μm , de préférence de 100 μm à 700 μm , tout particulièrement de 200 μm à 400 μm .

15 31) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 30), caractérisé en ce que ledit système comprend en outre au moins un additif susceptible de renforcer le caractère protecteur de l'enveloppe ou de la matrice, d'améliorer la stabilité de la matière active, les propriétés mécaniques, l'aspect dudit système ou la coulabilité de ce dernier.

20 32) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 1) à 31), caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par enrobage par pulvérisation (atomisation) d'une solution ou dispersion aqueuse du matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K), sur ladite matière active sous forme solide
25 multiparticulaire, et séchage.

33) Système (S) ou (SP) selon la revendication 32), caractérisé en ce que l'opération d'enrobage est réalisée par pulvérisation / séchage en lit fluidisé ("spray coating"), ou par pulvérisation / séchage en lit agité.

30 34) Système (S) ou (SP) selon la revendication 32) ou 33), caractérisé en ce que lorsque la matière active est liquide, celle-ci est préalablement mise sous forme solide par adsorption et/ou de préférence absorption sur un support solide multiparticulaire.

35 35) Système (S) ou (SP) selon la revendication 34), caractérisé en ce que ledit support est un matériau adsorbant et/ou de préférence absorbant, de préférence minéral, inerte ou essentiellement inerte vis-à-vis de la matière active et inerte vis-à-vis du matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K),

36) Système (S) ou (SP) selon la revendication 35), caractérisé en ce que ledit support est une silice, une argile ou une zéolite.

5 37) Système (S) selon l'une quelconque des revendications 32) à 36), caractérisé en ce l'opération de pulvérisation/séchage en lit fluidisé est réalisée par pulvérisation (atomisation) d'une solution ou dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) sur la matière active sous forme solide multiparticulaire (soit telle quelle soit mise sur support solide multiparticulaire) de dimension d'au moins
10 50 μm , de préférence de 100 μm à 10 mm, tout particulièrement de 200 μm à 2 mm, et séchage.

38) Système (S) selon la revendication 37), caractérisé en ce que ledit système est un système parfumant (SP) dont la matière active est un parfum sous forme solide
15 multiparticulaire de dimension d'au moins 50 μm , de préférence de 100 μm à 700 μm , tout particulièrement de 200 μm à 400 μm .

39) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 36), caractérisé en ce l'opération de pulvérisation/séchage en lit fluidisé est réalisée par
20 - granulation préalable de la matière active sous forme solide multiparticulaire (soit telle quelle, soit mise sur support multiparticulaire) de dimension d'au moins 0,5 μm , de préférence de 1 μm à 100 μm , à l'aide d'un liant, jusqu'à obtenir des granulés de dimension d'au moins 50 μm , de préférence de 100 μm à 10 mm, tout particulièrement de 200 μm à 2 mm
25 - et pulvérisation (atomisation) et séchage sur la matière active sous forme de granulés, d'une solution ou une dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (C).

40) Système (S) ou (SP) selon la revendication 39), caractérisé en ce que ledit liant
30 est ledit matériau organique (MO) lui-même en solution ou dispersion aqueuse, ou au moins un de ses composants, notamment le copolymère (K), un corps gras ou un dérivé cellulosique, en solution ou dispersion aqueuse.

41) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 36),
35 caractérisé en ce que l'opération de pulvérisation/séchage en lit agité est réalisée par introduction de la matière active sous forme solide multiparticulaire (soit telle quelle soit sur support solide multiparticulaire) présentant une dimension d'au moins 0,5 μm , de préférence de 1 μm à 100 μm constituant le lit, dans un dispositif de mélangeage du type

tambour tournant, drageoir, puis à pulvériser (atomiser) et sécher la solution ou dispersion aqueuse de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) , éventuellement en présence d'un courant d'air.

- 5 42) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 41), caractérisé en ce que le taux de matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K), exprimé en sec, utilisé dans l'opération d'enrobage représente entre 5 et 90% , de préférence entre 10 et 30% du poids de l'ensemble matière active sous forme solide /matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) exprimé en sec.

10

- 43) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 42), caractérisé en ce que lorsque la matière active est solide en tant que telle, le taux de matière active utilisé dans l'opération d'enrobage représente jusqu'à 95%, de préférence de 30 à 90% du poids de l'ensemble matière active/matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) exprimé en sec.

15

- 44) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 42), caractérisé en ce que lorsque la matière active est liquide, le taux de matière active utilisé dans l'opération d'enrobage représente jusqu'à 70%, de préférence entre 10 et 50% du poids de l'ensemble matière active sous forme solide/matériau organique (MO) comprenant le copolymère (K) exprimé en sec.

20

- 45) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 44), caractérisé en ce que le copolymère (K) représente de 2 à 100%, de préférence de 5 à 100% du poids du matériau organique (MO).

25

- 46) Système (S) ou (SP) selon l'une quelconque des revendications 32) à 45), caractérisé en ce que la solution ou dispersion aqueuse de matériau organique (MO) est additivée d'au moins un additif susceptible de renforcer le caractère protecteur de l'enveloppe ou de la matrice, ou d'améliorer la stabilité de la matière active, les propriétés mécaniques, l'aspect dudit système ou la coulabilité de ce dernier.

30

- 47) Utilisation du système (SP) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 3) à 6), 8 à 28), 30) à 36), 39) à 46), comme additif parfumant dans les compositions détergentes, pour le lavage du linge notamment.

35

48) Compositions détergentes, pour le lavage du linge notamment, comprenant au moins un système (SP) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 3) à 6), 8 à 28), 30) à 36), 39) à 46).

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2791906
N° d'enregistrement
national

FA 572068
FR 9904525

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR 2 636 809 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 mars 1990 (1990-03-30) * page 5 - page 6 *	1-48
X	WO 94 19448 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 septembre 1994 (1994-09-01) * page 9, alinéa 2 *	1-48
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 259 (C-441), 21 août 1987 (1987-08-21) & JP 62 061901 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND), 18 mars 1987 (1987-03-18) * abrégé * & DATABASE WPI Week 198717 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 118792 * abrégé *	1
X	FR 2 010 480 A (COURTAULDS LIMITED) 20 février 1970 (1970-02-20) * page 1, ligne 1 - ligne 4 *	1
A	EP 0 397 245 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 14 novembre 1990 (1990-11-14)	
A	FR 2 546 903 A (COLGATE-PALMOLIVE) 7 décembre 1984 (1984-12-07)	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C11D A01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 décembre 1999		Lensen, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)